

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279203

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 B 37/00

識別記号

F I
C 0 8 B 37/00

Q

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-83072	(71) 出願人	000236768 不二製油株式会社 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月30日	(72) 発明者	古田 均 茨城県筑波郡谷和原村網の台4丁目3番地 不二製油株式会社つくば研究開発センタ ー内
		(72) 発明者	高橋 太郎 茨城県筑波郡谷和原村網の台4丁目3番地 不二製油株式会社つくば研究開発センタ ー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性大豆多糖類並びにその製造法及び使用法

(57) 【要約】

【課題】大豆または大豆処理物を原料とし、その溶液の粘性やゲル強度を自由に調整することができ、しかも酸性乳飲料の安定なpH域を拡張できる水溶性大豆多糖類を提供することを目的とするものである。

【解決手段】大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類を、酸性域で脱塩精製処理することを特徴とする水溶性大豆多糖類の製造法、及び当該水溶性多糖類を酸性域で脱塩精製処理することにより、固形分中の灰分を3重量%以下にした水溶性大豆多糖類又は水酸化アルカリによるその中和物、並びに当該水溶性大豆多糖類又は水酸化アルカリによるその中和物を、水溶液中多価カチオンと共存させることにより溶液を増粘又はゲル化させることを特徴とする、水溶性大豆多糖類の使用法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類を、酸性域で脱塩精製処理することとを特徴とする、水溶性大豆多糖類の製造法。

【請求項2】酸性域のpHが0～4である、請求項1記載の製造法。

【請求項3】脱塩精製処理が、極性溶媒を用いる再沈殿法、限外濾過法、逆浸透法、ゲル濾過法、透析法から選ばれる一法又は二法以上の組み合わせにより行う、請求項1又は2記載の製造法。

【請求項4】極性溶媒がメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンから選ばれる一種又は二種以上の混合溶媒を用いる、請求項3に記載の製造法。

【請求項5】大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類を、酸性域で脱塩精製処理することにより、固形分中の灰分を3重量%以下にした水溶性大豆多糖類又は水酸化アルカリによるその中和物。

【請求項6】大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類を、酸性域で脱塩精製処理することにより、固形分中の灰分を3重量%以下にした水溶性大豆多糖類又は水酸化アルカリによるその中和物を、水溶液中多価カチオンと共存させることにより溶液を増粘又はゲル化させることを特徴とする、水溶性大豆多糖類の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性大豆多糖類の製造法に関し、詳しくは大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類の溶液を脱塩精製処理することによって、溶解性に優れ、粘度やゲル化性を容易に調整できる、水溶性大豆多糖類並びにその製造法及び使用法に関する。

【0002】

【従来の技術】水溶性多糖類は、一般的にその水溶性多糖類画分を含む原料からアルカリ性域、中性域あるいは酸性域で水あるいは熱水抽出するか、あるいは加水分解することによって得ることができる。例えば、大豆を原料としpHが3～7の弱酸性域で抽出することによって、低温から高温の幅広い温度域において流動性を示す、非常に低粘度を呈する水溶性大豆多糖類の製造法が提案されている（特開平3-236759号公報）。この方法によって得られる水溶性大豆多糖類は低粘度であることが特徴であって、ゲル化剤として使用することはできない。

【0003】また、同じく大豆を原料としpHが2.5以下の強酸性域で抽出することによって、その水溶液を冷却したときゲル化を呈するという、ゲル形成能を有する多糖類の製造法が提案されている（特開昭51-91342号公報）。この方法によって得られる水溶性大豆多糖類は、強酸性域で抽出した後にアルカリを加えて中和したのみであるから、夾雑塩の影響で風味が悪いだけでな

く、ゲル化の強度を自由に調整することができない。特に、pHが2.5以下で40℃にて抽出した水溶性大豆多糖類は、これを中和するとそれ自体が熱不可逆のゲルとなり、乾燥後ゲル化剤として使用する場合、加熱しても再溶解することが困難である。

【0004】

【発明が解決すべき課題】本発明は、大豆または大豆処理物を原料とし、その溶液の粘性やゲル強度を自由に調整することができ、しかも酸性乳飲料の安定なpH域を拡張できる水溶性大豆多糖類を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、如上の点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、大豆または大豆処理物から酸性域で多糖類を抽出し、かかる多糖類をさらに酸性域で脱塩精製処理することにより、その多糖類を含む溶液に多価カチオン類を加えると、該水溶液に粘性ないしゲル形成能を付与することができ、その粘度ないしゲル化の程度は加える多価カチオン類の添加量により調整することが可能であるという知見を得た。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

【0006】即ち本発明は、大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類を、酸性域で脱塩精製処理することを特徴とする水溶性大豆多糖類の製造法、である。

【0007】本発明に用いる原料は大豆が適しており、特に大豆子葉部が好ましく、豆腐や分離大豆蛋白質の製造過程で副生する、いわゆるオカラが多糖類を豊富に含むのでより好ましい。また、これらの原料を予め蛋白分解酵素やアルカリ溶液で処理しておく、原料中に残存する蛋白質等が分解あるいは溶解し、溶液中に溶出してくるので、該溶液を分離除去することにより、原料中に含まれる多糖類画分を濃縮することができる。

【0008】なお、原料として豆腐オカラを用いた場合は水溶性画分が予め除去されており、また分離大豆蛋白質製造工程で副製するオカラを用いた場合は更に脂溶性成分も除去されているので、原料としてより有利に使用することができる。

【0009】その後、水溶性多糖類の抽出を行う。多糖類の抽出はアルカリ性域、中性域、酸性域の何れであってもよいが、特に後の工程でpHの調整を簡素化する意味でも、pHを4以下、好ましくはpHを1～3に調整するのが有利である。このとき使用する酸は塩酸をはじめ、燐酸、硫酸、シュウ酸等食品工業で使用される全ての酸が使用できる。特に、キレート作用のあるクエン酸やシュウ酸を用いると、水溶性大豆多糖類がカルシウム等の多価カチオン類の反応により細胞壁と結合して抽出され難い状態にあるときに、かかるカルシウム等の多価カチオン類の反応性を封じるため、多糖類の抽出がより容易になる。

【0010】抽出温度は抽出時のpHにより変化し、p

Hが3~4では80℃から100℃、pHが2~3では30℃~80℃、pHが2未満では20℃~80℃で抽出するのが好ましい。抽出時間に関してはそれぞれの温度及びpHにより異なるが、100℃では6時間程度で多糖類の溶出が略完了する。30℃から80℃ではpHが2~4で6時間以上必要になるが、pHが2未満では6時間程度で十分に抽出される。

【0011】次いで、抽出液（多糖類画分）とオカラ残渣とを分離する目的で、遠心分離や濾過を行う。このようにして分離した多糖類画分は酸性状態で脱塩等の精製処理を施す。この脱塩精製処理により、多糖類を架橋しゲル化させると考えられる、多糖類画分中に遊離しているカルシウム等の多価カチオン類やゲル化に関与する物質が除去される。この脱塩精製処理は、pHを0~4、好ましくはpHを1~3に調整して行えば良く、このようなpH域で実施することにより、目的物として回収する多糖類に結合している多価カチオン類が遊離し除去される。

【0012】脱塩精製処理する方法として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン等の極性溶媒を用いて行う再沈殿法、限外濾過法、逆浸透法、ゲル濾過法、透析法、イオン交換樹脂法、電気透析法、イオン交換膜法等が例示でき、これらの一法又は二法以上の組み合わせにより行うことができる。特に、極性溶媒を用いる溶剤沈殿法、限外濾過、逆浸透法、ゲル濾過法あるいは透析法を用いると、ゲル化に関与している種々の低分子をも取り除くことができるので有利である。脱塩精製処理の程度は、処理後の多糖類の灰分が3重量%以下、好ましくは1~2重量%になるように処理するのが好ましい。

【0013】このようにして脱塩精製処理された多糖類は、多価カチオンを含まない水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用いて中和することにより、当該多糖類溶液を冷却してもゲル化しない。原料の除蛋白を予め行わない場合、この中和の際に蛋白質の等電点近辺で蛋白質が沈殿するため、この段階で更に濾過あるいは遠心分離にてこれら沈殿した蛋白質を除去するのが好ましい。この中和操作の後、噴霧乾燥や凍結乾燥、あるいはドラム乾燥等により水分を除去して水溶性大豆多糖類の乾燥品を得ることができる。このようにして得た水溶性大豆多糖類の乾燥品は、水への再溶解性が高い。なお、本発明における水溶性大豆多糖類は、乾燥することなく溶液の状態であっても構わず、また濃縮してもよい。

【0014】本発明で得た水溶性大豆多糖類の溶液は低粘度で、ゲル化を目的としない場合はそのまま目的食品に用いることができる。また、この溶液にカルシウム等の多価カチオン類を添加すると溶液の粘度が増粘し、さらに添加量が増すと溶液はゲル化する。特に、溶液を再加熱し、これら多価カチオン類を添加し冷却するとそのゲルは強いものとなる。

【0015】多価カチオン類としては、二価以上の金属イオンを生じるものであれば何れであっても良く、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、鉄塩等の塩類や水酸化カルシウム等の水酸化物が例示できる。

【0016】さらに、上記の脱塩精製処理を行うに際して、当該処理の前又は後にアルカリ性域で加熱処理する等、特開平5-262802号公報に開示されている方法で脱メトキシ化処理を行うと、ゲル化力を向上させることができ、また酸性乳飲料を安定化することのできるpH域の範囲を大幅に広げることができる。

【0017】以下、実施例および比較例を例示して本発明をより具体的に説明するが、これは例示であって本発明の精神がこれらの例示によって制限されるものではない。なお、例中、部及び%は何れも重量基準を意味する。

【0018】実施例1

○アルカリ溶液処理により原料の除蛋白および脱メトキシ化処理を同時に行った後、多糖類を抽出後、脱塩精製処理を行った例

分離大豆蛋白質の製造工程で副製するオカラ（原料）に、固形分が4%となる様に水を加え混合して、オカラ分散溶液を調製した。このオカラ分散溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを12に調整した後、50℃で2時間加温して蛋白質を溶出させると共に、原料中に含まれる多糖類を脱メトキシ化処理した。その後、遠心分離（10000 G × 10分）し、主に蛋白質を多く含む溶液を分離除去した。次いで、残りのオカラに再び固形分が4%となる様に水を加え混合してオカラ分散溶液を再調製し、これに塩酸を添加してpHを2に調整した後、80℃で1.5時間加熱して多糖類を溶出させた。その後、遠心分離（10000 G × 20分）して多糖類を含む溶液を分離し、このpHが2の溶液にエタノールを80%濃度となるように加え、多糖類画分を沈殿させて脱塩精製処理した。沈殿を遠心分離（5000 G × 10分）により回収し、60℃で乾燥して多糖類Aを分取した。

【0019】実施例2

○酵素により原料の除蛋白を行い、多糖類を抽出後、脱メトキシ化処理を施し、次いで脱塩精製処理を行った例（1）

実施例1と同じ原料オカラに固形分が4%となる様に水を加えて調製したオカラ分散溶液に、水酸化ナトリウム溶液にてpHを7に調整した後、プロテアーゼとしてアクチナーゼAS（科研製薬（株））をオカラ固形分に対して0.5%の割合で添加した。次いで、40℃にて4時間反応させた後、遠心分離（10000 G × 10分）し、主に蛋白質を多く含む溶液を分離除去した。次に、残りのオカラに再び固形分が4%となる様に水を加えて再調製したオカラ分散溶液に、塩酸を添加してpHを2に調整し、実施例1と同様に80℃にて1.5時間加熱して多

糖類を溶出させ、分離した。分離した溶液は水酸化ナトリウム溶液にてpHを12に調整した後、60℃に2時間加熱してウロン酸の脱メトキシル化処理を施した。この溶液を再びpHが1になるように塩酸を用いて調整し、エタノールを80%濃度となるように加え、多糖類画分を沈殿させて脱塩精製処理した。沈殿は遠心分離(5000 G×10分)により回収し、60℃で乾燥して多糖類Bを分取した。

【0020】実施例3

○酵素により原料の除蛋白を行い、多糖類を抽出後、脱メトキシル化処理を施し、次いで脱塩精製処理を行った例(2)

実施例2と同じ原料オカラに固形分が4%となる様に水を加え、プロテアーゼによる除蛋白を行った後に、実施例2と同様にpHを2に調整し、40℃にて6時間加熱して多糖類を溶出させ、分離した。分離した溶液は水酸化ナトリウム溶液にてpHを12に調整した後、60℃に2時間加熱してウロン酸の脱メトキシル化処理を施した。この溶液を再びpHが1になるように塩酸を用いて調整し、次いでエタノールを80%濃度となるように加え、多糖類画分を沈殿させて脱塩精製処理した。沈殿は遠心分離(5000 G×10分)により回収し、60℃で乾燥して多糖類Cを分取した。

【0021】実施例4

○酵素により原料の除蛋白を行い、脱塩精製処理を行った例

実施例2と同じ原料オカラに固形分が4%となるように水を加え、プロテアーゼによる除蛋白を行った後、実施例2と同様にpHを2に調整後、40℃にて6時間加熱して多糖類を溶出させ、分離した。分離した溶液はpHが1になるように塩酸を用いて調整し、エタノールを80%濃度となるように加え、多糖類画分を沈殿させて脱塩精製処理した。沈殿は遠心分離(5000 G×10分)によ*

○抽出された多糖類の分析値

	多糖類	粗蛋白	灰分	ウロン酸	エステル化度
実施例1	A	1.9	1.2	18.9	3.5
2	B	2.3	1.6	16.4	4.2
3	C	2.1	1.4	17.3	3.2
4	D	2.5	2.0	16.6	51.5
比較例1	E	2.4	8.6	14.5	63.4
2	F	2.7	9.1	16.9	57.3
3	G	3.2	5.1	16.9	3.3

【0027】○乾燥粉末の溶解性と冷却時のゲル化
上の各実施例及び比較例で分取した多糖類A～Fの各5gに蒸留水95gを加えて攪拌し、20℃及び沸騰下で※
○乾燥粉末の溶解性と冷却時のゲル化

*り回収し、60℃にて乾燥して多糖類Dを分取した。

【0022】比較例1

○酵素により原料の除蛋白を行い、脱塩精製処理を行わない例(1)

実施例2と同様にして除蛋白を行った後、pHを2に調整し、次いで80℃で多糖類を抽出した後、脱メトキシル化処理を行わず、水酸化ナトリウムにてpHを7に調整し、60℃で乾燥して多糖類Eを分取した。

【0023】比較例2

○酵素により原料の除蛋白を行い、脱塩精製処理を行わない例(2)

実施例2と同様にして除蛋白を行った後、pHを2に調整し、次いで40℃に6時間加熱して多糖類を抽出した後、脱メトキシル化処理を行わず、水酸化ナトリウム溶液にてpHを7に調整し60℃で乾燥して多糖類Fを分取した。

【0024】比較例3

○酵素により原料の除蛋白を行い、脱メトキシル化処理後、アルカリ性域で脱塩精製処理を行った例

実施例2と同様にして除蛋白を行った後、pHを4.5に調整し、次いで120℃にて2時間加熱して多糖類を溶出させ、溶液を分離した。分離した溶液は水酸化ナトリウム溶液にてpHを12に調整し、60℃に2時間加熱してウロン酸の脱メトキシル化処理を施した。このpHが12の溶液に、エタノールを80%濃度となるように加え、多糖類画分を沈殿させて脱塩精製処理を行った。沈殿は遠心分離(5000 G×10分)により回収し、10%水溶液として再溶解し、中和後噴霧乾燥して多糖類Gを分取した。

【0025】以上のようにして分取した水溶性大豆多糖類の組成分析値(%)を以下に示す。

【0026】

※の溶解性を確認し、溶解したものについては5℃で12時間冷却し観察した。

【0028】

多糖類	溶解性		5℃、12時間 保存後のゲル化 の状況
	20℃	沸騰下	
A	溶解	溶解	ゲル化せず
B	溶解	溶解	ゲル化せず
C	溶解	溶解	ゲル化せず
D	溶解	溶解	ゲル化せず
E	やや不溶	溶解	ゲル化
F	不溶	不溶	—

【0029】以上の結果より、多糖類A、B、C及びD（本発明実施例により脱塩精製処理された水溶性大豆多糖類）は、常温水に可溶で、しかも冷却してもゲル化することがなかった。

【0030】○カルシウムイオンの添加と水溶性大豆多糖類溶液の粘度変化

* 多糖類A～Dの各5gに蒸溜水95gを加え、20℃で溶解した。次に、塩化カルシウムが10及び50mM濃度となるように、塩化カルシウム飽和溶液を加えて強く攪拌した。その後、無添加時と添加時の粘度を測定した。

* 【0031】

塩化カルシウムの添加と水溶性大豆多糖類溶液の粘度 (mPa・sec)

多糖類	塩化カルシウム濃度 (mM)		
	0	10	50
A	37	45	63
B	42	56	70
C	34	42	57
D	35	34	36

【0032】以上の結果、脱メトキシ化処理を施した多糖類A、B及びCは、カルシウム濃度と共に粘度が上昇したが、脱メトキシ化処理を施さなかった多糖類Dは、カルシウム濃度による粘度の変化はなかった。

【0033】○カルシウムイオンの添加と水溶性大豆多糖類溶液の粘度変化

※

塩化カルシウムの添加と水溶性大豆多糖類溶液のゲル化

多糖類	塩化カルシウム濃度 (mM)		
	0	10	50
A	ゲル化せず	ゲル化	ゲル化
B	ゲル化せず	ゲル化	ゲル化
C	ゲル化せず	ゲル化	ゲル化
D	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化

【0035】以上の結果、多糖類A～D（本発明実施例によって得た水溶性大豆多糖類）は単独ではゲル化することがなかったのに対し、カルシウムイオンを添加して冷却保存することによりゲル化した。これらの結果か

★ら、ゲル強度をカルシウムイオン濃度で自由に調整できることが判った。

【0036】多糖類A～Dの各5gに、90℃に加熱した蒸溜水95gを加えて5%水溶液を調製した。その

後、各多糖類水溶液を各々2分し、一方を90℃に、他方を20℃に調温し、それぞれの水溶液に塩化カルシウムが50mM濃度となるように、カルシウム飽和溶液を*

*添加し強く攪拌した。その後、12時間5℃にて保存して形成されたゲル強度を比較した。

【0037】

塩化カルシウムの添加温度とゲル強度

多糖類	添加時期	
	90℃	20℃
A	>	
B	>	
C	>	
D	>	

【0038】以上の結果から、多糖類A～D（本発明実施例によって得た水溶性大豆多糖類溶液）はカルシウムイオンの添加温度によりゲル強度が変わり、高温で添加するとゲル強度が増すことが判った。

【0039】実施例5

○酸性乳飲料の安定化力

多糖類B及びGを用い、酸性乳飲料の安定化能力について比較した。

【0040】21%の脱脂粉乳水を調製し、殺菌目的で90℃に15分間加熱した。その後、スターターとして市販の生菌タイプのプレーンヨーグルト（森永乳業（株）ビフィダス）を3.0%添加し、38℃に12時間保温し、ヨーグルトを調製した。このヨーグルトを攪拌機で予め漬しておき、後にさらに微細化する目的で高圧ホモゲナイザー（150kgf/cm²）処理した。

このヨーグルト84部に2.0%の多糖類溶液42部と※30

※グラニュー糖17.5%水溶液を84部加え混合した後、乳酸を添加してpHを3.8から4.4まで0.2間隔の差異で調整した4種類のヨーグルトを調製した。このpH調整を行ったものをそれぞれ高圧ホモゲナイザー（150kgf/cm²）にて均質化し、ドリンクヨーグルトを調製した。

【0041】このドリンクヨーグルトを5℃で24時間保存し、50gを遠心分離し（2000×20分）、上澄み液を除き、遠心管を濾紙上で逆さまにし、十分に上澄み液を除いた後、沈殿重量を測定した。この沈殿重量を遠心分離前のドリンクヨーグルト重量で割り、沈殿率（%）として計算した。計算された沈殿率を多糖類B及びGを用いたそれぞれの場合で比較したところ以下のようであった。

【0042】

○酸性乳飲料の評価

多糖類	酸性乳飲料 pH	沈殿率
B	3.8	0.50
	4.0	0.42
	4.2	0.44
	4.4	0.60
G	3.8	0.52
	4.0	0.44
	4.2	0.70
	4.4	1.48

【0043】以上の結果、本発明で得られた多糖類Bの酸性乳飲料に対して、安定化できるpHの上限は同じ原料由来でも、弱酸性で抽出したものに比較して、広いpH域で使用することができる、ということが判った。

【0044】

★【発明の効果】以上のように、本発明法により、大豆を原料とし、多価カチオン類を用いて、ゲル強度やその流動性を自由に操作でき、しかも酸性乳飲料の安定化pHを拡張することのできる多糖類を効率よく得ることができた。

★50

フロントページの続き

(72)発明者 戸邊 順子

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センタ
ー内

(72)発明者 木綿 良介

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センタ
ー内